

(19)日本国特許庁 (J P) (12)特 許 公 報 (B 2) (11)特許出願公告番号

特公平 6 - 8 3 0 1

(24) (44) 公告日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 2 月 2 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C07F 5/02	A	7457-4H	
A61K 6/00		7019-4C	
C09J201/00	JBB	7415-4J	

発明の数 1 (全 9 頁)

(21)出願番号	特願昭 5 8 - 6 7 6 2	(71)出願人	9 9 9 9 9 9 9 9 9 ヘンケル・コマンデイトゲゼルシャフト ・アウフ・アクティーン ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ ホルトハウゼン・ヘンケルストラーセ 6 7
(22)出願日	昭和 5 8 年 ( 1 9 8 3 ) 1 月 2 0 日	(72)発明者	ウオルフガング・リツテル ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ・オ ツベルネル・ウエーク 3
(65)公開番号	特開昭 5 8 - 1 4 8 8 8 9	(74)代理人	弁理士 江崎 光好 (外 1 名)
(43)公開日	昭和 5 8 年 ( 1 9 8 3 ) 9 月 5 日		
(31)優先権主張番号	P 3 2 0 7 2 6 4 . 3		
(32)優先日	1 9 8 2 年 3 月 1 日		
(33)優先権主張国	西ドイツ ( D E )		
		審査官	脇村 善一

(54) 【発明の名称】新規のアルキル燐素化合物混合物

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 燐素化水素および／または少なくとも 1 つの B - H 結合を持つ、炭素原子数 1 5 までの炭化水素残基含有の有機燐素化合物および

b) 少なくとも脂肪酸-および／または脂肪アルコール残基の部分に、1 ~ 2 0 5 のエステルの出発-沃素価で付加反応し得る少なくとも一つの二重結合を持つ、炭素原子数 8 ~ 3 2 の脂肪酸および／または脂肪アルコールのエステルまたはエステル混合物

を反応させることによって製造される、反応性接着剤用硬化成分としてのアルキル燐素化合物混合物において、反応性成分 b) として脂肪酸と多価アルコールとのエステルあるいは脂肪アルコールと多価脂肪酸とのエステルを含有しており、これら多価成分は 6 までの官能性のもとで 2 ~ 1 0 の炭素原子を有しておりそしてエステル中

2

に元から存在する C = C 二重結合が少なくとも 5 0 % ヒドロ燐素化されていることを特徴とする、上記アルキル燐素化合物混合物。

【請求項 2】多官能性エステル形成性成分が 2 ~ 4 個の官能性を有しそして好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有する請求項 1 に記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 3】脂肪酸-または脂肪アルコール残基が 1 4 ~ 2 2 個の炭素原子を有する請求項 1 または 2 に記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 4】アルキル燐素化合物混合物が不飽和の脂肪および／または油、特に不飽和エステルをも混合状態で含有していてもい天然に産するもののヒドロ燐素化生成物である請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 5】アルキル燐素化合物混合物が 5 ~ 1 3 0 の

出発沃素価を持つエステルヒドロ燐素化合物である請求項 1 ~ 4 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 6】エステルまたはエステル混合物のエチレン性二重結合の少なくとも 70% がヒドロ燐素化に委ねられたアルキル燐素化合物混合物である請求項 1 ~ 5 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 7】ヒドロ燐素化されたエステルがアルキル、シクロアルキルおよび／またはアリール基を含有する有機燐素残基を含有しておりそして B-H 結合を含有していてもよい、請求項 1 ~ 6 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 8】金属、木材、ガラス、セラミックスまたは合成樹脂の接合において用いられる反応性接着剤の硬化剤としての請求項 1 ~ 7 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 9】硬い組織を接合する為の外科用結合剤として用いられる反応性接着剤の硬化剤としての請求項 1 ~ 8 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

【請求項 10】歯科用結合剤および充填剤として用いられる反応性接着剤の硬化剤としての請求項 1 ~ 7 の何れか一つに記載のアルキル燐素化合物混合物。

#### 【発明の詳細な説明】

アルキル燐素化合物は、公知のように、酸素または酸素を提供する化合物の侵入あるいは添加のもとで室温にてラジカル重合を惹起す能力を有している。重合に必要なとされる酸素は実質的に普遍のものであり、分離せずに添加使用できる。簡単な特別なトリアルキル燐素化合物、例えばトリエチル燐素またはトリ-*n*-ブチル燐素がこの関係で提案されている。重合開始剤としてトリアルキル燐素化合物を用いることは、例えば米国特許第 3,476,727 号、同第 3,633,490 号、同第 2,985,633 号明細書並びに英国特許第 1,113,722 号明細書に開示されている。米国特許第 4,167,616 号明細書には、ブタジエンとジボランとの反応生成物およびそれを重合開始剤として用いることが開示されている。

相応するアルキル燐素化合物は、反応を惹起す剤として並びに、重合性単量体を基礎とする系を含有する反応性接着剤の為の硬化剤として適している。これには特にメタアクリレート接着剤が公知である。これらの接着剤は、アクリレート酸-またはメタアクリル酸-エステルその他に本質的成分としてトリアルキル燐素化合物、例えばトリエチル燐素またはトリ-*n*-ブチル燐素を含有している（これについては、日本特許第 4,214,318 号明細書参照）。かかるトリアルキル燐素化合物は容易に発火し、その結果これらの接着剤の取扱いが著しく困難になるとう欠点を有している。

トリアルキル燐素化合物を 0.3~0.9mol の酸素と反応させる-例えばドイツ特許出願公開第 2,321,215 号明細書参照-ことによってこの欠点を除く試みがなされたり

あるいはトリアルキル燐素化合物をアミンと反応させ、そのようにして自己発火性を低下させることも試みられている（日本特許第 4,529,195 号参照）。

これらの処置によって発火温度は確に約 0~70℃ の範囲にずれるが、それでもなおかかる種類の混合物を取扱う際に著しい危険が残っている。更に、これらアルキル燐素誘導体の反応性が非常に減少する。

遊離のアルキル燐素は無制限に酸素が侵入する際に周知のように酸化されて、同様にやはり重合を惹起す作用を示さない燐酸エステルに成る。開始剤としてのアルキル燐素化合物の活性を確保する為、従来には使用する際および特にそれを配量供給する際に一勿論、それを製造する際も同様である-酸素を完全に排除することが必要であると思われていた。これに相応して、それぞれに必要なとされる量を不活性ガス雰囲気下で完全に緊密な容器中に装填しそして貯蔵容器中において酸素の侵入を排除しなければならない。この分けられたアルキル燐素が定量的に消費できる。かかる面倒の為に、従来に開示された系は多くの使用目的には適しておらず、例えば構造的接着に適していない。

アルキル燐素開始剤は、ペルオキシド、ヒドロペルオキシドまたはアゾ化合物の如きラジカル重合用の慣習的開始剤に比較して顕著な長所を有している。アルキル燐素にて惹起された重合は、比較的低い温度のもとでも進行する。この開始剤系/硬化剤系は一成分の形で存在する。重合速度は酸素供給量の変更によって左右され得る。

簡単なトリアルキル燐素化合物の上述の欠点、特にその容易な自己発火性は、安定なアルキル燐素化合物を選択することによって少なくとも部分的に除き得る。かかる化合物の例には 9-ボラビシクロ [3.3.1] -ノナン (9-BBN) がある。しかしこのジアルキル燐素化合物素およびその他の安定なアルキル燐素は多くの単量体-特にエステル基含有単量体系-中に溶解するのが非常に困難であるかまたは非常に遅い。このことが実施においては、空気酸素の侵入に対して安定な従来公知のアルキル燐素化合物の著しい制限になる。

本発明は、アルキル燐素開始剤の前述の長所を有しそして特に単量体または単量体含有系に添加した際に空気酸素での酸化によって容易に制御できる重合を惹起し、その際しかし純粋な状態において自己発火性でないアルキル燐素化合物を開発することを課題としている。更に、開発されるアルキル燐素化合物は単量体系に、特にエステル基含有単量体に迅速に且つ良好に溶解するべきでありそしてそれと共に特に (メタ) アクリル酸エステル系の重合あるいは硬化の分野での用途に使用できるべきである。

従って本発明は、先ず第一に、

a) 燐素化合物および／または少なくとも 1 つの B-H 結合を持つ、炭素原子数 15 までの炭化水素残基含有の

有機硼素化合物および

b) 少なくとも脂肪族-および/または脂肪アルコール残基の部分に、1~205のエステルの出発-沃素価で付加反応し得る少なくとも一つの二重結合を持つ、炭素原子数8~32の脂肪酸および/または脂肪アルコールのエステルまたはエステル混合物

を反応させることによって製造される、反応性接着剤用硬化成分としてのアルキル硼素化合物混合物(以下、アルキル硼素化合物とも称する)に関する。本発明の新規のアルキル硼素化合物混合物は、反応性成分b)として脂肪酸と多価アルコールとのエステルあるいは脂肪アルコールと多価脂肪酸とのエステルを含有しており、これら多価成分は6までの官能性のもとで2~10の炭素原子を有しておりそしてエステル中に元から存在するC=C二重結合が少なくとも50%ヒドロ硼素化されていることを特徴としている。

本発明の新規のアルキル硼素化合物は、脂肪族-および/または脂肪アルコール基の少なくとも1部分に付加反応に備える炭素二重結合を含有している脂肪族-および/または脂肪アルコール-エステルに、少なくとも1個のB-H結合を有するジボランおよび/または有機硼素化合物をヒドロ硼素化付加した付加物である。この新規のアルキル硼素化合物は例えばメタアクリレートを基礎とする単量体接着剤を硬化させるのにも特に適している。慣習的アルキル硼素硬化剤に比較してこのものは、以下に例示する本質的長所を有している: 本発明のアルキル硼素化合物は、標準条件のもとで自己発火性でなくそしてそれを貯蔵する際に比較的僅かの要求しかない。単量体成分を硬化させる為に必要とされる硬化剤の量は極端に僅かである。本発明に従って規定され且つ選択された硬化剤は空気に触れながら長時間貯蔵した後ですら全く活性である。単量体系と硬化剤成分との良好な相容性は、担体母体として役立つエステル成分を適当に選択することによって保証することができる。

新規のアルキル硼素の性質および製法については、以下の記述が個々有効である:

母体として役立つエステルあるいはエステル混合物は、B-C結合を介して置換基として硼素化沃素-および/または有機硼素基を有している。これらの硼素含有基がボラン- $\text{BH}_2$ 自体でない限り、これらの硼素含有置換基は、更に有利な実施形態において、それらの側から言えば、少なくとも1個の別のB-C結合を用いて硼素の所で1個以上の有機基に結合している。この場合特に有利な基は、勿論ヘテロ原子、特にO、Nおよび/またはSも含有していてもよい炭化沃素基である。硼素の所の適する置換基には、特に、エステル母体によって占められていない1つまたは両方の硼素原子価にあり得るアルキル-、シクロアルキル-および/またはアリール基である。沃素と異なるかゝる有機基が両方の硼素原子価に存在する場合には、それら有機基は結びついて環系になっ

ていてもよい。

重合開始剤として使用できるこれらの硼素化合物は、オレフィン系二重結合を有するエステル-母体原料を、ボランでのまたは好ましくは一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{BH}$ (式中、 $\text{R}_1$ は有機基、好ましくは炭化沃素基でありそして $\text{R}_2$ は沃素または同様に、 $\text{R}_1$ と同じかまたは $\text{R}_1$ と異なってもよくまたは $\text{R}_1$ および硼素と一緒に環系を形成する有機基である。)で表わされるモノ-および特にジ-置換ボランでのヒドロ硼素化に委ねることによって簡単に得ることができる。特に有利な有機基はアルキル-、シクロアルキル-および/またはアリール基である。硼素の所の置換基であるかゝる炭化沃素基はそれぞれ25個より多くないC-原子を有しているのが有利である。特に、これらの基のいずれも約12~15個より多くないC-原子を有しているのが好ましい。特に有利な実施形態においては、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ とは硼素原子と一緒に、炭素原子数について上記の数値を超えない一つの環を形成している。

重合体開始剤成分を製造する為の特に適する種類の有機硼素化合物は、有機硼素-モノヒドリド化合物、特にジアルキル-モノヒドリド類がある。かゝる硼素化合物の典型的代表例には、例えば9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)、ジイソピノカンフィルーボラン、ジシクロヘキシル-ボラン、テキシルボラン(2,3-ジメチル-2-ブチルーボラン)、3,5-ジメチルポリナンおよびジイソアミルボランがある。これらの化合物の内では最初に挙げた9-BBNが実際的理由から特に好都合である。上述の各化合物は、例えばナトリウム硼化沃素および三弗化硼素と適当なオレフィンまたはジオレフィンとから製造できる。また製造の為にジボラン、そのエーテル-、アミン-またはスルフィド錯塩も使用できる。適する硼素化合物の製造可能性の総括的記載がモノグラフィー[ヘルベルト・シー・ブラウン(Herbert C. Brown)、“硼素による有機合成(Organic Synthesis via Boranes)”1975、ジョン・ウイレイ&サンズ(John Wiley & Sons)出版、ニューヨーク、特に第38~47頁参照]にある。

母体として本発明に従って用いるエステル基礎物は非常に重要である。この母体の為の原料は、単官能性脂肪酸および/または単官能性脂肪アルコールを反応させて、脂肪酸-および/または脂肪アルコール成分の少なくとも1部分に付加反応に備える炭化沃素二重結合を有するエステルあるいはエステル混合物とすることによって示される。簡単にする為に、以下においてはこの成分を不飽和成分と記す。

この場合、脂肪酸あるいは脂肪アルコールの概念は、約8~32個の範囲内のC-原子数、殊に約14~22個の範囲内のC-原子数を有する上述の種類の単官能性成分の意味である。不飽和脂肪酸あるいは不飽和脂肪アルコールは合成または天然に産し得る。特に、上記炭素数の、1個以上の不飽和結合を持つオレフィン性不飽和ア

ルケンモノカルボン酸あるいはモノアルケノールが有利である。これらの脂肪酸あるいは脂肪アルコールの炭素鎖は直鎖状および／または分枝状であってもよい。

それぞれのエステルを形成する対応成分は、1価または多価アルコールあるいは単官能性または他官能性カルボン酸であり得る。付加反応に備える炭素二重結合が唯一の成分に必要するに、脂肪酸だけあるいは脂肪アルコールだけに存在することが可能であるが、しかし同様にエステル形成成分両方にオレフィン性二重結合が含まれていてもよい。本発明のアルキル燐素化合物を製造する為に、これらの二重結合の少なくとも実質的部分をヒドロ燐素化に委ねる。

本発明の特別な実施形態においては、エステル母体は単官能成分（酸またはアルコール）と多官能性対応成分

（アルコールあるいは酸）とのエステル化反応によって形成される。特に有利な母体物質は、不飽和モノカルボン酸（不飽和脂肪酸）と多価アルコールとのエステルである。エステルを形成する多価の反応性成分としては、特に、6個までの官能基、殊に2～4個の官能基を有する相応する化合物が適している。例えば、本発明の特に有利な実施形態においては、燐素含有置換基の為の母体として上記C-数範囲のモノカルボン酸を多価アルコールにて特に2価、3価または4価のアルコールにてエステル化する。

この場合、多官能性エステル成分が比較的小さい炭素数、例えば2～10、殊に2～6個の範囲内のC-原子数を有しているのが合目的であり得る。これに相応して多官能性アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール-1,2、プロピレングリコール-1,3、末端位および／または内位に水酸基を有するC<sub>4</sub>-グリコールあるいは相応するC<sub>4</sub>-およびC<sub>4</sub>-化合物の如き低級グリコールが適している。更に特に有利なアルコールにはグリセリンまたは、ペンタエリスリトの種類の多価アルコールがある。逆に、単官能脂肪アルコールを低級ポリカルボン酸、特に低級ジカルボン酸または低級トリカルボン酸にてエステル化してもよい。

本発明の範囲には、後に続くヒドロ燐素化の為のエステル母体として合成または天然脂肪および／または油を用いることも含まれる。原則として不飽和エステルは飽和成分との混合状態あるいは飽和エステルとの混合状態および／または種々の不飽和エステルの混合物として存在してもよい。

ヒドロ燐素化反応に通用するエチレン性二重結合を有するエステルあるいは脂肪および／または油は、構造および分子量次第で低い粘性の液状乃至固体である。若干の用途目的—例えば反応接着剤の分野—の為に、有機燐素化合物が室温において少なくとも粘性の液状であるかあるいは塗布可能な状態であることが望まれ得る。開始剤として本発明に従って用いる有機燐素化合物の効力には、勿論、前提条件はない。反応に、室温で固体の相応

する有機燐素化合物の貯蔵性は特に良好であり得る。

不飽和エステルあるいは、脂肪、油およびこれらの類似物の如きエステル混合物は、ヒドロ燐素化以前に任意の相当な程度にエチレン性不飽和であってもよい。約280まで、殊に約1～205の範囲の沃素価を有する相応する原料が有利である。かかる範囲内の特に約5～130の沃素価の値が有利である。

例えば天然に産する以下の脂肪あるいは油が特に適している：

10 名称	沃素価
ヤシ油	7.5-10.5
パーム核油	14-23
牛脂	40-48
パーム油	44-54
豚油	55-57
鯨油	70
ひまし油	81-91
落花生油	84-100
菜種油	97-108
20 綿実油	99-103
大豆油	120-141
にしん油	123-142
ひまわり油	126-136
亜麻仁油	155-205

本発明の意味におけるエステル母体の為の特に有利な原料は、以下の脂肪酸の併用下のエステルあるいはエステル混合物である：

名称	慣用名	二重結合
ドデセン酸	ラウロレイン酸	1
30 テトラデセン酸	ミリストレイン酸	1
ヘキサデセン酸	バルミトーレイン酸	1
オクタデセン酸	油酸	1
エイコセン酸	ガードレイン酸	1
ドコセン酸	エルカ酸	1
12-オキシオクタデセン酸	リチノール酸	1
オクタデカジエン酸	リノール酸	2
オクタデカトリエン酸	リノレン酸	3
エイコサテトラエン酸	アラキドン酸	4
ドコサペンタエン酸	クルパノドン酸	5

40 ヒドロ燐素化の為の反応成分としては、同様に、不飽和脂肪アルコールと飽和のまたは場合によっては不飽和のモノおよびジカルボン酸とのエステル、例えばオレイルアルコールの酢酸エステル、オレイルアルコールのグリコール酸ジエステルあるいはオレイルアルコールのアジピン酸エステルおよびこれらに匹敵する化合物が適する。

エステル母体のヒドロ燐素化の程度は存在する全部の二重結合の範囲内で自由に選択できる。確に、かかる二重結合の少なくとも実質的な割合が燐素含有置換基の導入によって反応する場合が有利であることが判った。例え

ば、本発明の特に有利な実施形態においては、エステル母体中に最初から存在するエチレン性二重結合の少なくとも 30%、殊に少なくとも 50%、特に少なくとも約 70% がヒドロ燐素化されている。エチレン性二重結合の - 反応混合物に対して - 少なくとも 80%、殊に少なくとも 90%、それどころか少なくとも 95% が燐素含有成分との反応に当てられるような有機燐素化合物が特に適している。実際に完全にヒドロ燐素化された物質が、本発明の教示する意味において、多くの場合特に好都合な開始剤である。

ヒドロ燐素化の為に、不飽和エステルを、完全な酸素排除下に選ばれた燐化水素化合物との反応によって転化する。この場合、溶剤中で実施するのが合目的である。有機燐素化合物の為に公知の溶剤、特にテトラヒドロフランまたはジエチレングリコール - ジメチルエーテルの如きグリコールまたはポリエーテル、またエステル、ハロゲン化炭化水素等も適している。反応は合目的には約 0 ~ 100℃ の温度範囲内、特に約室温 ~ 70℃ までの範囲内で行なうのが合目的である。

ヒドロ燐素化したエステル生成物は、次に溶剤の除去により単離することができる。このものは組成および分子量次第で粘性物乃至固体状物である。それらの貯蔵は、有利には密封された容器中に、特に好都合には不活性ガス（例えば窒素）雰囲気下で行なう。これらのアルキル燐素化合物は、そのまゝでも空気に対して比較的に安定している。精選した成分は、開放したシャーレ中に空気に触れつゝ例えば 1 日間貯蔵しても、それでも尚、新たに製造されたかまたは酸素排除下に貯蔵した相応する燐素含有化合物に実質的に匹敵する開始剤特性を、オレフィン系成分の硬化の為に依然として示す。

新規のアルキル燐素化合物を重合性物質、特に反応性接着剤の為に開始剤として用いる場合には、重合性成分に対して各 0.1 ~ 40 重量%、特に 0.1 ~ 30 重量% の燐素開始剤を使用する。本発明の硬化剤は、重合性成分に対して約 0.5 ~ 10 重量% の量で使用するのが特に有利である。重合性成分としては、金属、木、ガラス、セラミックおよび / または合成樹脂を接着する色々な分野に開示されている如き、重合性のエチレン系二重結合を有する多数の公知化合物が適する。しかしながら特別な分野、例えば硬い組織、特に骨を - 場合によっては金属または合成樹脂と - 接合する為の外科用結合剤の分野または歯科用結合剤および - 充填剤の分野で、新規のアルキル燐素 - エステル化合物を有利に使用できる。

反応 - 構造関係について、以下の一般的説明をする：

1. 不飽和エステル、例えば油または脂肪あるいは相応す

る混合物とアルキル - ボラン - 例えば 9-BBN の種類のもの - とのヒドロ燐素化生成物は重合開始剤として、燐化水素との相応する反応生成物よりもより活性である。その上に、最初に挙げたアルキル燐素 - エステル誘導体は空气中酸素に対して実質的に不感応性である。

2. 同時に高い反応性および空气中酸素に対しての最適な不感応性を達成する為には、オレフィン基含有母体の出来るだけ完全なヒドロ燐素化が望ましい。

3. 単官能性だけの成分（単官能性酸および単官能性アルコール）より成る脂肪酸エステルのヒドロ燐素化生成物は、多官能性反応成分を併用している相応するエステル誘導体よりも空気に対して実質的に不安定である。例えば単官能性アルコール（例えば、低級アルコール）の脂肪酸エステルの 9-BBN - ヒドロ燐素化生成物は、アルコール成分としてグリセリンまたはペンタエリスリットを併用して製造された匹敵する誘導体よりも空気に対し実質的に不安定である。

4. 高い沃素価の脂肪のヒドロ燐素化生成物は、低い沃素価の相応する誘導体よりも不活性である。

5. 単官能性アルコールのおよび多官能性アルコールの脂肪酸エステルのヒドロ燐素化生成物は、 - 反応成分が匹敵する沃素価の場合には - 相応する活性を示す。

本発明に従って開示し且つ使用する種類の有機燐素化合物は、従来にはそのまゝ単離されていないかまたは研究されていなかった。文献には、更に進める反応の過程で中間的に形成されることの指摘だけがばらばらに認められる。例えば "ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソシエティ (J. Am. Chem. Soc.)" 92, 2467 (1970) に示されている。

#### 30 実施例

(a) 脂肪、油または脂肪酸誘導体の 9-BBN - 誘導体の製造：

残留酸素を除く為に、脂肪、油または脂肪酸誘導体を同じ量のテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。次に溶剤を  $10^{-4}$  Torr の減圧下に除く。グローブボックス (Glove box) 中で最初に、同じ重量部の新たに蒸留し脱気した THF を添加しそして脂肪、油、または脂肪酸誘導体を溶解する。完全な酸素排除下に、第 1 表に挙げた量の 9 - ボーラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) を添加しそしてその混合物を、9-BBN が定量的に溶液状態になるまでの間、攪拌する。次に 1 時間、攪拌下に 60℃ に加熱する。THF を減圧下に除きそして貯蔵用容器を閉じる。試料の取り出しは、保護ガス雰囲気および完全な酸素排除下に行なう。

## 第 1 表

油, 脂肪および脂肪酸誘導体と9-BBNとの反応

実施例 番号	油, 脂肪, 脂肪酸誘導体	沃素価	9-BBNの使用量 (g/100g混合物)	二重結合の 変性度(%)	生成物の特性
1	パーム油(固体)	51.9	24.9	100	粘性, 橙色
2	パーム油(液体)	64.4	30.5	100	均一, 粘性, 橙色
3	油酸メチルエステル	85.8	41	100	均一, 低い粘性, 黄色
4	落花生油	92	43	100	均一, 粘性, 黄色
5	エドノール(Edenor)MESJ <sup>(*)</sup>	125	60	100	均一, 低い粘性, 無色
6	亜麻仁油	178	86	100	均一, 粘性, 淡黄色
7	落花生油	92	13	30	均一, 低い粘性, 淡黄色
8	エドノール(Edenor)MESJ <sup>(*)</sup>	125	18	30	均一, 低い粘性, 無色
9	大豆油	130	18.5	30	均一, 粘性, 褐色
10	1,2-プロピレングリコール -ジオレエート	93	43.5	100	均一, 低い粘性, 淡黄色
11	ペンタエリスリット-テトラ オレエート	93	43.5	100	均一, 低い粘性, 淡黄色
12	ジョジョバエル(Jojobael) (合成)	89	41.7	100	均一, 低い粘性, 暗黄色

(\*) C<sub>18</sub>, C<sub>18</sub>脂肪酸メチルエステル混合物(ヘンケルKGA社製)

反応の転化率は、<sup>1</sup>H-NMR-スペクトル ( $\delta = 5.3$  ppmでの-CH=CH-共鳴) および<sup>13</sup>C-NMR-スペクトル ( $\delta = 129.5$  および $129.8$  ppmでの-CH=CH-共鳴) にて追跡する。二重結合の転化率は、実施例 3 で  $70 \pm 5\%$  である。

(b) 脂肪、油または脂肪酸誘導体からのBH<sub>3</sub>-誘導体の製造:

残留酸素を除く為に、脂肪、油または脂肪酸誘導体を同じ量のTHFに溶解する。次に、溶剤を10<sup>-1</sup> Torrの減圧下に除く。この脂肪誘導体中に窒素流の中で5℃一定のもとで、二重結合当り0.33moleのジボラン/THFを滴加する。この反応混合物を室温に加熱し、次に60℃で更に1時間攪拌する。このTHF溶液を窒素雰囲気下で通過し、THFを高い減圧下に除きそして貯蔵用容器を封じる。試料の取り出しは窒素雰囲気および完全な酸素排除下に行なう。実施例を第2表に総括掲載する。

第 2 表

油, 脂肪および脂肪酸誘導体とBH<sub>3</sub>との反応

番号	油, 脂肪, 脂肪酸誘導体	沃素価	二重結合の変性度 %	生成物の性質
13	落花生油	92	100	粘性, 透明
14	エドノール(Edenor)MESJ	125	100	低い粘性, 無色

(c) 脂肪を基礎として製造されたアルキル燐素を単量体接着剤用の硬化剤として用いる:

一般的な処方:

ガラス製ビーカー中で40gの重合体アクリル酸メチル

エステル (PMMA、市販の粉末“プレキシガム(Plexigum) MB319”、ダルムシュタット(Darmstadt)のレーム (Röhlmann) 社の製品) を45gのメタアクリル酸メチルエステル(MMA)および5gのメタクリル酸(MAA)中に攪拌下に溶解する。それぞれ5gのこれら混合物に激しく更に攪拌しながら、既に(a)および(b)の所に記した1.5~2.3重量%のアルキル燐素開始剤(第1および第2表参照)を添加する。これら混合物のポットライフは1~15分の間で変化する。サンドプレストしそして脱脂した鉄製薄板をこれらの接着剤にてポットライフの間に接着し、24時間後にDIN53281/3に従う引張剪断試験での強度を測定する。結果を第3表に総括掲載する。

脂肪酸を基礎とする製造されたアルキル燐素の空气中酸素に対しての高い安定性を実証する為に、別の一連の実験において、開放したシャーレ中に空気に触れたまま24~72時間貯蔵し、次に硬化剤として用いそして試験する。ポットライフおよび引張剪断強度を第3表の括弧中に示す。

第 3 表

ポットライフおよび第 1 および第 2 表のアルキル燐素を用いてメタアクリレート接着剤(40gのPMMA、45gのMMA、5gのMAS)を硬化させた場合の、サンドブラストし且つ脱脂した鉄製薄板試験体での引張剪断強度

括弧に入れた測定結果の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に接して室温で24時間貯蔵している。

実施例 1 のアルキル燐素：

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	11	3
3	9	4
5	8	8
10	5	8
23	3	3

空気に触れつつ24時間貯蔵した後に、このアルキル燐素は、もはや活性でない。

実施例 2 のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	10 (14)	14 (0)
3	7.5(10)	21 (7)
5	6.5 (6.5)	20(14)
10	5 (6)	16(14)
23	2 (2)	10(13)

括弧に入れた測定結果の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に触れつつ室温で24時間貯蔵する。

実施例 3 のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	10	17
3	6	27
5	3.5	28
10	3	28

空気に触れつつ24時間貯蔵した後に、このアルキル燐素は、もはや活性でない。

実施例 4 のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	6	23
3	4.5(6.5)	25(20)
5	3.5(5)	22(20)
10	3 (3)	17(14)
23	1.5(1)	17(11)

括弧に入れた測定結果の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に触れつつ室温で48時間貯蔵する。

実施例 5 のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	5	16
3	5	24
5	5	17
10	6	7
23	7.5	4

空気に触れつつ24時間貯蔵した後に、このアルキル燐素は、もはや活性でない。

実施例 6 のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	3 (4)	28(28)
3	3 (3)	28(28)
5	2.5(2.5)	23(24)
10	1.5(2.5)	15(18)
23	1 (1)	14(11)

括弧に入れた測定結果の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に触れつつ室温で24時間貯蔵する。

実施例 7 のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	13	0
3	7	0
5	4	1
10	2.5	2
23	2	2

空気に触れつつ24時間貯蔵した後に、このアルキル燐素は、もはや活性でない。

実施例 8 および 9 のアルキル燐素。

これらのアルキル燐素は活性を示さない。

15

## 実施例10のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	6 (8)	26(10)
3	5.5(5.5)	26(21)
5	5 (5)	25(17)
10	3 (3)	20(18)
23	1 (2)	14(11)

括弧に入れた値の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に触れつつ室温で72時間貯蔵する。

## 実施例11のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	5 (9)	26(17)
3	5 (7.5)	26(20)
5	4 (5.5)	23(19)
10	3.5(4)	19(15)
23	0.5(2)	13(11)

括弧に入れた値の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に触れつつ室温で72時間貯蔵する。

## 実施例12のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	6.5(7.5)	20(16)
3	5.5(6.5)	26(20)
5	5 (5.5)	24(17)
10	2.5(3.5)	21(16)
23	1 (2)	18(11)

括弧に入れた値の場合には、アルキル燐素硬化剤を、使用前に空気に触れつつ室温で72時間貯蔵する。

## 実施例13のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	15	7
3	6	6
5	2	9
10	1.5	6
23	1	1

空気に触れつつ24時間貯蔵した後に、このアルキル燐素は、もはや活性でない。

16

## 実施例14のアルキル燐素

硬化剤濃度 (重量%)	ポットライフ (分)	引張剪断強度 ( $\text{Nmm}^{-2}$ )
1.5	15	17
3	2	11
5	2	8
10	2	7
23	1	1

空気に触れつつ24時間貯蔵した後に、このアルキル燐素は、もはや活性でない。

医学において用いる例：

## 試験体

50×20×5mmの寸法を有する牛骨(Rindercorticalis)の試験体を、中央で一側面(50×5mm)に対して正確に直角に一水の噴付け下にダイヤモンド製切断用鋸にて切る。

この様にして、1mm<sup>2</sup>の接触面を有するよく合った接合部を造る。

## 20 試験体の前処理

別の前処理をしてない骨試験体を、骨を十分に湿潤させる為に、37℃の温いリンゲル液に2時間入れておく。

## 接着

2成分系接着剤の接着剤樹脂(A)と硬化剤(B)とを混合する。この混合物を湿った骨に塗布する。

試験体を接ぎ合せ、PVC製のプレス機械中に置き、SNの荷重を掛ける。接着圧は硬化の間に試験体が側にずれるのを防止する。

## 硬化条件

30 接ぎ合せた骨を、接着圧下に空調室中に37℃、約100%の相対湿度のもとで貯蔵する。次に接着圧を除きそしてリンゲル液中に37℃のもとで20時間貯蔵する。

## 強度測定

引張強度を万能試験機で1.0mm/分の送り速度で引裂いて測定する。

天然の基質により測定値に広ばらつきがあるので、それぞれ6回の実験からの強度範囲を示す。

## 樹脂成分A

A1)メチルメタアクリレート	50重量%
40 IPA514 <sup>1)</sup>	5重量%
ポリメチルメタアクリレート <sup>1)</sup>	45重量%
A2)メチルメタアクリレート	50重量%
IPA514	5重量%
ベルフルオルアルキルメタアクリレート <sup>1)</sup>	5重量%
ポリメチルメタアクリレート	40重量%
A3)メチルメタアクリレート	45重量%
メタアクリル酸	5重量%
IPA514	5重量%
ベルフルオルアルキルメタアクリレート	5重量%
50 ポリメチルメタアクリレート	40重量%



1) : メタアクリロイルオキシエチル-ホスフェートとビスメタアクリロイルオキシエチル-ホスフェートとの混合物 (日本のジョーフク (Johucu) 化学)

2) : ダルムシュタットのレーム (R ö h m) 社のプレキシガム (Plexigum) MB 3 1 9

3) ベルフルオールドデカン酸とグリシジルメタアクリレートとの反応生成物。

樹脂成分を製造する為にポリメチルメタアクリレートを、強い攪拌のもとで相応する単量体中に溶解する。

開始剤成分 B1 ~ B2

残留酸素を除く為に、第 1 表に挙げた脂肪、油または脂肪酸誘導体と同じ量の THF 中に溶解する。次にこの溶剤を  $10^{-4}$  Torr の減圧下に除く。グローベ・ボックス (Glove box) 中において、再び同じ重量部の、新たに蒸留し脱気した THF を添加しそして脂肪、油または脂肪酸誘導体を溶解する。完全な酸素排除下に、第 1 表に挙げた量の 9-ボラビシクロー (3.3.1) -ノナン (9-BBN) を添加しそしてその混合物を、9-BBN が定量的に溶液状態になるまでの間、攪拌する。次に攪拌下に 1 時間、60℃ に加熱する。THF を減圧下に除きそして貯蔵容器を閉じる。試料の取り出しは、保護ガス雰囲気中で且つ完全な酸素排除下に行なう。

#### 第 4 表

##### 開始剤成分 B1 ~ B2 の製造

番号	油, 脂肪, 脂肪酸誘導体	沃素価	9-BBN の使用量 g/100g の混合物	二重結合の変性度	生成物の性質
B1	油酸メチルエステル <sup>1)</sup>	85.8	41	100	均一, 低い粘性, 黄色
B2	亜麻仁油	178	86	100	均一, 粘性, 淡黄色

1) 反応の転化率は、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\delta = 5.3\text{ppm}$  での  $-\text{CH}=\text{CH}-$  共鳴) および  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトル ( $\delta = 129.5$  および  $129.8\text{ppm}$  での  $-\text{CH}=\text{CH}-$  共鳴) によって追跡する。

二重結合の転化率は、B1 の場合に  $70 \pm 5\%$  である。

結果

測定した引張強度を第 5 表に示す。

第 5 表  
測定した引張強度についての一覧表 ( $\text{Ncm}^{-2}$ )

樹脂成分 A	硬化剤成分 B	
	B1	B2
A1		200-600
A2		250-780
A3	330-500	